

HIGH STRENGTH MARTENSITIC STAINLESS STEEL FOR OIL WELL PIPE, EXCELLENT IN STRESS CORROSION CRACKING RESISTANCE AND HIGH TEMPERATURE TENSILE CHARACTERISTIC

Patent Number: JP10130787
Publication date: 1998-05-19
Inventor(s): KIMURA MITSUO;; MIYATA YUKIO;; TOYOOKA TAKAAKI;; KITAHABA YOSHIICHI
Applicant(s): KAWASAKI STEEL CORP
Requested Patent: ☐ JP10130787
Application Number: JP19960286849 19961029
Priority Number(s):
IPC Classification: C22C38/00; C22C38/48; C22C38/54
EC Classification:
Equivalents: JP3254146B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a martensitic stainless steel for oil well pipe, having superior resistance to corrosion, pitting corrosion, and stress corrosion cracking even under a severe corrosive environment containing CO₂, Cl⁻, and further H₂S, etc., and also having excellent high temp. tensile characteristics.

SOLUTION: This steel has a composition consisting of, by mass, ≤0.05% C, ≤0.50% Si, 0.30-1.50% Mn, ≤0.03% P, ≤0.005% S, 11.0-17.0% Cr, 3.0-7.0% Ni, 0.5-5.0% Mo, ≤0.05% Al, 0.01-0.15% N, ≤0.005% O, at least either of ≤0.20% Nb and ≤0.20% V, and the balance essentially Fe and satisfying the following inequalities I to III: inequality I, $0.02 \leq 0.8(\text{Nb}\%) + (\text{V}\%) \leq 0.20$; inequality II, $(\text{Cr}\%) + 3.2(\text{Mo}\%) + 16(\text{N}\%) + 0.5(\text{Ni}\%) - 5(\text{C}\%) \geq 17$; inequality III, $1.1[(\text{Cr}\%) + 1.5(\text{Si}\%) + (\text{Mo}\%)] - (\text{Ni}\%) - 0.5(\text{Mn}\%) - 30[(\text{C}\%) + (\text{N}\%)] \leq 6$.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130787

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 2 C 38/00
38/48
38/54

識別記号

3 0 2

F I

C 2 2 C 38/00
38/48
38/54

3 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-286849

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 10月29日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番28号

(72) 発明者 木村 光男

愛知県半田市川崎町 1 丁目 1 番地 川崎製鉄株式会社知多製造所内

(72) 発明者 宮田 由紀夫

愛知県半田市川崎町 1 丁目 1 番地 川崎製鉄株式会社知多製造所内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐応力腐食割れ性および高温引張り特性に優れた油井管用高強度マルテンサイト系ステンレス鋼

(57) 【要約】

【課題】 CO_2 、 Cl^- 、さらには H_2S 等を含む苛酷な腐食環境下においても優れた耐食性、耐孔食性、耐応力腐食割れ性をそなえ、しかも高温引張り特性にも優れた油井管用のマルテンサイト系ステンレス鋼を提供する。

【解決手段】 C : 0.05mass%以下、Si : 0.50mass%以下、Mn : 0.30~1.50mass%、P : 0.03mass%以下、*

$$0.02 \leq 0.8(\text{Nb}\%) + (\text{V}\%) \leq 0.20$$

$$(\text{Cr}\%) + 3.2(\text{Mo}\%) + 16(\text{N}\%) + 0.5(\text{Ni}\%) - 5(\text{C}\%) \geq 17$$

$$1.1 \{ (\text{Cr}\%) + 1.5(\text{Si}\%) + (\text{Mo}\%) \} - (\text{Ni}\%)$$

$$- 0.5(\text{Mn}\%) - 30 \{ (\text{C}\%) + (\text{N}\%) \} \leq 6$$

の関係を満たす組成とする。

* S : 0.005 mass%以下、Cr : 11.0~17.0mass%、Ni : 3.0~7.0 mass%、Mo : 0.5~5.0 mass%、Al : 0.05mass%以下、N : 0.01~0.15mass%、O : 0.005 mass%以下を含み、かつNb : 0.20mass%以下およびV : 0.20mass%以下のうちから選んだ少なくとも1種を含有し、残部は実質的にFeであって、次式 (1)~(3)

— (1)

— (2)

— (3)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

C : 0.05mass%以下、
 Mn : 0.30~1.50mass%、
 S : 0.005 mass%以下、
 Ni : 3.0 ~ 7.0 mass%、
 Si : 0.50mass%以下、
 P : 0.03mass%以下、
 Cr : 11.0~17.0mass%、
 Mo : 0.5 ~ 5.0 mass%、 *

* Al : 0.05mass%以下、
 O : 0.005 mass%以下を含み、かつ
 Nb : 0.20mass%以下、
 V : 0.20mass%以下のうちから選んだ少なくとも1種を
 含有し、残部は実質的にFeからなる組成であって、次式
 (1)~(3)

$$0.02 \leq 0.8(\text{Nb}\%) + (\text{V}\%) \leq 0.20 \quad \text{--- (1)}$$

$$(\text{Cr}\%) + 3.2(\text{Mo}\%) + 16(\text{N}\%) + 0.5(\text{Ni}\%) - 5(\text{C}\%) \geq 17 \quad \text{--- (2)}$$

$$1.1 \{ (\text{Cr}\%) + 1.5(\text{Si}\%) + (\text{Mo}\%) \} - (\text{Ni}\%) - 0.5(\text{Mn}\%) - 30 \{ (\text{C}\%) + (\text{N}\%) \} \leq 6 \quad \text{--- (3)}$$

の関係を満足することを特徴とする耐応力腐食割れ性および高温引張り特性に優れた油井管用高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項2】

C : 0.05mass%以下、
 Mn : 0.30~1.50mass%、
 S : 0.005 mass%以下、
 Ni : 3.0 ~ 7.0 mass%、
 Al : 0.05mass%以下、
 Si : 0.50mass%以下、
 P : 0.03mass%以下、
 Cr : 11.0~17.0mass%、
 Mo : 0.5 ~ 5.0 mass%、
 N : 0.01~0.15mass%、
 O : 0.005 mass%以下を含み、かつ

* Nb : 0.20mass%以下、
 V : 0.20mass%以下のうちから選んだ少なくとも1種を
 含有し、さらに

Cu : 0.5 ~ 3.5 mass%、
 Zr : 0.2 mass%以下、
 Ti : 0.3 mass%以下、
 Ca : 0.0005~0.01mass%

B : 0.0005~0.01mass%、
 W : 3.0 mass%以下のうちから選んだ1種または2種以上を含有し、残部は実質的にFeからなる組成であって、次式 (1)~(3)'

$$0.02 \leq 0.8(\text{Nb}\%) + (\text{V}\%) \leq 0.20 \quad \text{--- (1)}$$

$$(\text{Cr}\%) + 3.2(\text{Mo}\%) + 16(\text{N}\%) + 0.5(\text{Ni}\%) - 5(\text{C}\%) \geq 17 \quad \text{--- (2)}$$

$$1.1 \{ (\text{Cr}\%) + 1.5(\text{Si}\%) + (\text{Mo}\%) \} - (\text{Ni}\%) - 0.5 \{ (\text{Mn}\%) + (\text{Cu}\%) \} - 30 \{ (\text{C}\%) + (\text{N}\%) \} \leq 6 \quad \text{--- (3)'}$$

の関係を満足することを特徴とする耐応力腐食割れ性および高温引張り特性に優れた油井管用高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、原油または天然ガスの油井、ガス井に使用される油井管用の鋼材に関し、特に炭酸ガス(CO₂)、塩素イオン(Cl⁻)、硫化水素(H₂S)などを含む腐食環境が極めて厳しい油井、ガス井用として好適な、優れた耐食性と耐応力腐食割れ性、さらには高温引張り特性を有するマルテンサイト系ステンレス鋼に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年に至り、原油価格の高騰や近い将来に予想される石油資源の枯渇化を目前にして、従来は顧みられなかったような深層油田や、開発が一旦は放棄された腐食性の強いサワーガス田等に対する開発が、世界的規模で盛んになっている。このような油田、ガス田は、一般に深度が極めて深く、またその雰囲気は高温でかつ、CO₂、Cl⁻、H₂S等を含む厳しい腐食環境となっている。従って、このような油田、ガス田の採掘に使用される油井管としては、高温下においても高強度で、しかも耐食性、耐応力腐食割れ性を兼ね備えた材質が要求される。さらに最近では、高温でかつ深い井戸の開発を考慮して、高強度でかつ高温引張り特性を備えることも重要視されている。

【0003】一般に、CO₂、Cl⁻を含む環境下では、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性および耐孔食性に優れた13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼管が使用されるのが普通である。しかしながら、この13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼は、耐硫化物応力腐食割れ性に劣ることから、H₂Sが共存する環境では使用できず、この場合には、高価な2相ステンレス鋼が用いられているのが実情である。

【0004】このため、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性および耐孔食性に優れるのは言うまでもなく、耐硫化物応力腐食割れ性に優れ、しかも高温での引張り特性が高い油井管用の鋼材の開発が強く望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、上記の実情に鑑み開発されたもので、前述したようなCO₂、Cl⁻、さらにはH₂S等を含む苛酷な腐食環境下においても優れた耐食性、耐孔食性、耐応力腐食割れ性をそなえ、しかも高温引張り特性にも優れた油井管用鋼材を提案することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】さて、発明者らは、上記の目的を達成すべく、代表的なマルテンサイト系ステンレス鋼である13%Cr鋼をベースとして、種々の合金成分について、CO₂、Cl⁻およびH₂Sを含む環境下での耐硫化物応力腐食割れ性に及ぼす影響について調査した。その結果、従来よりもCを低減した13%Cr鋼において、適

量のNi, Mo, Nb, Vを添加すると共に、S, Si, Al, Oを所定レベルまで低減することによって、熱間加工性が確保されると共に、上述した環境下での耐硫化物応力腐食割れ性並びに高温引張り特性が著しく改善されることの知見を得た。この発明は、上記の知見に立脚するものである。

【0007】すなわち、この発明は、

C : 0.05mass%以下、 Si : 0.50mass%以下、 *

$$0.02 \leq 0.8(\text{Nb}\%) + (\text{V}\%) \leq 0.20$$

$$(\text{Cr}\%) + 3.2(\text{Mo}\%) + 16(\text{N}\%) + 0.5(\text{Ni}\%) - 5(\text{C}\%) \geq 17$$

$$1.1 \{ (\text{Cr}\%) + 1.5(\text{Si}\%) + (\text{Mo}\%) \} - (\text{Ni}\%)$$

$$- 0.5(\text{Mn}\%) - 30 \{ (\text{C}\%) + (\text{N}\%) \} \leq 6$$

の関係を満足することを特徴とする耐応力腐食割れ性および高温引張り特性に優れた油井管用高強度マルテンサイト系ステンレス鋼（第1発明）である。

【0008】また、この発明は、

C : 0.05mass%以下、 Si : 0.50mass%以下、

Mn : 0.30~1.50mass%、 P : 0.03mass%以下、

S : 0.005 mass%以下、 Cr : 11.0~17.0mass%、

Ni : 3.0 ~ 7.0 mass%、 Mo : 0.5 ~ 5.0 mass%、

Al : 0.05mass%以下、 N : 0.01~0.15mass%、 *

$$0.02 \leq 0.8(\text{Nb}\%) + (\text{V}\%) \leq 0.20$$

$$(\text{Cr}\%) + 3.2(\text{Mo}\%) + 16(\text{N}\%) + 0.5(\text{Ni}\%) - 5(\text{C}\%) \geq 17$$

$$1.1 \{ (\text{Cr}\%) + 1.5(\text{Si}\%) + (\text{Mo}\%) \} - (\text{Ni}\%)$$

$$- 0.5 \{ (\text{Mn}\%) + (\text{Cu}\%) \} - 30 \{ (\text{C}\%) + (\text{N}\%) \} \leq 6$$

の関係を満足することを特徴とする耐応力腐食割れ性および高温引張り特性に優れた油井管用高強度マルテンサイト系ステンレス鋼（第2発明）である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、この発明において鋼の成分組成を上記の範囲に限定した理由について説明する。

C : 0.05mass%以下

Cは、マルテンサイト系ステンレス鋼の強度に関する重要な元素であるが、後述するNiの添加に起因して、焼もどし時に鋭敏化が起こり易くなる。この鋭敏化を起こさせないためには0.05mass%以下とする必要がある。C量の上限は0.05mass%とした。なお、このCは、ラインパイプ用鋼のように溶接施工が前提となる場合には、より一層低減（例えば0.02mass%以下）する必要があるが、油井管用としてはこの点に特に考慮を払う必要はなく、上記した鋭敏化の点さえクリアできれば、多い方が高強度の点からは有利である。従って、強度ひいては高温での引張り特性の観点からは0.02~0.04mass%程度が好適である。また、この発明では後述するように、Cの低減による強度の低下はNiの添加によって補うことができる。

【0010】Si : 0.50mass%以下

Siは、通常の製鋼過程において脱酸剤として有用な元素であるが、0.50mass%を超えると耐CO₂腐食性が低下し、また熱間加工性も劣化することから、含有量は0.50

* Mn : 0.30~1.50mass%、

S : 0.005 mass%以下、

Ni : 3.0 ~ 7.0 mass%、

Al : 0.05mass%以下、

O : 0.005 mass%以下を含み、かつNb : 0.20mass%以下、

V : 0.20mass%以下のうちから選んだ少なくとも1

種を含有し、残部は実質的にFeからなる組成であって、

次式 (1)~(3)

P : 0.03mass%以下、

Cr : 11.0~17.0mass%、

Mo : 0.5 ~ 5.0 mass%、

N : 0.01~0.15mass%、

$$\text{--- (1)}$$

$$\text{--- (2)}$$

$$\text{--- (3)}$$

※ O : 0.005 mass%以下を含み、かつNb : 0.20mass%以下、V : 0.20mass%以下のうちから選んだ少なくとも1種を含有し、さらに

Cu : 0.5 ~ 3.5 mass%、 Ti : 0.3 mass%以下、

Zr : 0.2 mass%以下、 Ca : 0.0005~0.01mass

%, B : 0.0005~0.01mass%、 W : 3.0 mass%以下

のうちから選んだ1種または2種以上を含有し、残部は

実質的にFeからなる組成であって、次式 (1)~(3)

$$\text{--- (1)}$$

$$\text{--- (2)}$$

$$\text{--- (3)}$$

mass%以下に限定した。

【0011】Mn : 0.30~1.50mass%

Mnは、油井管用マルテンサイト系ステンレス鋼としての強度を確保するために0.30mass%以上を必要とするが、1.50mass%を超えると靱性に悪影響を及ぼすので、0.30~1.50mass%の範囲に限定した。

【0012】P : 0.03mass%以下

Pは、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性および耐硫化物応力腐食割れ性をともに劣化させる元素であり、その混入は極力低減することが望ましいが、極端な低減は製造コストの上昇を招く。そこで、工業的に比較的安価に実施可能で、しかも耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性および耐硫化物応力腐食割れ性を劣化させない範囲として、0.03mass%以下に定めた。

【0013】S : 0.005 mass%以下

Sは、パイプ製造過程においてその熱間加工性を著しく劣化させる元素であり、その混入は極力低減することが望ましいが、0.005mass%以下に低減すれば通常の工程でのパイプ製造が可能となることから、Sはその上限を0.005 mass%とした。

【0014】Cr : 11.0~17.0mass%

Crは、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性を確保するための基本元素であり、かような観点からは11.0mass%以上を必要とするが、17.0mass%を超えると熱間加工性

が劣化することから、Crは11.0～17.0mass%の範囲で含有させるものとした。

【0015】Ni: 3.0～7.0 mass%

Niは、保護被膜を強固にして、耐CO₂ 腐食性、耐CO₂ 応力腐食割れ性、耐孔食性および耐硫化物応力腐食割れ性を高めると共に、Cの低減に伴う強度の低下を補う上でも有用な元素である。しかしながら、含有量が3.0mass%未満ではその添加効果に乏しく、一方7.0mass%を超えるとマルテンサイト組織の安定性を損なうので、Niは3.0～7.0 mass%の範囲に限定した。

【0016】Mo: 0.5～5.0 mass%

Moは、Cl⁻による孔食に対して抵抗性を与える元素であるが、0.5mass%未満ではその効果が認められず、一方5.0mass%を超えるとδフェライトの発生を招き耐CO₂ 腐食性、耐CO₂ 応力腐食割れ性および熱間加工性が低下することから、Moは0.5～5.0 mass%の範囲に限定した。

【0017】Al: 0.05mass%以下

Alは、強力な脱酸作用を有し、製鋼における脱酸剤として有効に寄与するが、0.05mass%を超えると靱性に悪影響を及ぼすことから、Alは0.05mass%以下（好ましくは0.01～0.04mass%）の範囲に制限した。

【0018】N: 0.01～0.15mass%

Nは、耐孔食性を著しく向上させる元素であるが、0.01mass%未満ではその効果が十分ではなく、一方0.15mass%を超えると種々の窒化物を形成して靱性を劣化させるので、0.01～0.15mass%好ましくは0.02～0.15mass%の範囲で含有させるものとした。

【0019】O: 0.005 mass%以下

Oは、本発明鋼の性能を十分に発揮させる上で、極めて重要な元素である。すなわち、その含有量が多いと種々の酸化物を形成して熱間加工性、耐CO₂ 腐食性、耐CO₂ 応力腐食割れ性、耐孔食性、耐硫化物応力腐食割れ性および靱性を著しく低下させるので、かようなおそれのない0.005mass%以下まで低減することが重要である。

【0020】Nb: 0.20mass%以下、V: 0.20mass%以下、0.02 ≤ 0.8(Nb%) + (V%) ≤ 0.20

Nb、Vはいずれも、高温における強度の向上、および耐応力腐食割れ性の改善に有用な元素であるが、含有量が0.20mass%を超えると靱性の劣化を招くので、靱性を損なうことなく高温強度を確保するためには、Nb: 0.20mass%以下、V: 0.20mass%以下でかつ、0.02 ≤ 0.8(Nb%) + (V%) ≤ 0.20の関係を満足する範囲で含有させることが重要である。

【0021】以上、必須成分について説明したが、この発明ではさらに以下に述べる元素についても、必要に応じて適宜添加することができる。

Cu: 0.5～3.5 mass%

Cuは、保護皮膜を強固にして鋼中への水素の侵入を抑制し、耐硫化物応力腐食割れ性を高める元素であるが、

0.5mass%未満ではその効果に乏しく、一方3.5mass%を超えると高温でCuSが粒界析出し、熱間加工性の低下を招くことから、Cuは0.5～3.5 mass%の範囲で含有させるものとした。

【0022】Ca: 0.0005～0.01mass%

Caは、SをCaSとして固定しS系介在物を球状化することにより、介在物の周囲のマトリックスの格子歪を小さくして、水素のトラップ能を下げる作用がある。その効果は、含有量が0.0005mass%未満では顕著ではなく、一方0.01mass%を超えるとCaOの増加を招き、耐CO₂ 腐食性、耐孔食性の低下を招くことから、Caは0.0005～0.01mass%好ましくは0.0010～0.0050mass%の範囲で含有させるものとした。

【0023】Ti: 0.3 mass%以下、Zr: 0.2 mass%以下、B: 0.0005～0.01mass%、W: 3.0mass%以下

Ti、Zr、BおよびWはいずれも、強度の向上のみならず、耐応力腐食割れ性を改善する上でも有用な元素であるが、Tiは0.3mass%を超えると、Zrは0.2mass%を超えると、Wは3.0mass%を超えるとそれぞれ靱性の劣化を招き、またBは0.0005mass%未満では効果が無く、一方0.01mass%を超えるとやはり靱性の劣化を招くので、それぞれTi: 0.3 mass%以下、Zr: 0.2 mass%以下、B: 0.0005～0.01mass%、W: 3.0 mass%以下の範囲で含有させるものとした。

【0024】この発明の鋼は、以上のような成分組成を有するものであるが、耐食性、耐応力腐食割れ性改善の観点から添加元素量をさらに限定した。すなわち、本発明鋼の硫化物応力腐食割れは、孔食状の起点から主として水素脆性によって割れが伝播していくのであるが、割れの起点となる孔食状の腐食は不動態皮膜の欠陥または組織上の不均一が原因で発生する。この点、 $(Cr\%) + 3.2(Mo\%) + 16(N\%) + 0.5(Ni\%) - 5(C\%) \geq 17$ の範囲に制限すれば、孔食状の欠陥の成長および水素の侵入が抑制され、不動態皮膜の欠陥部からの割れが抑制されて、耐硫化物応力腐食割れ性の向上を図ることができる。 $(Cr\%) + 3.2(Mo\%) + 16(N\%) + 0.5(Ni\%) - 5(C\%)$ が上記の範囲を外れた場合には、不動態皮膜欠陥部からの割れが成長して硫化物応力腐食割れが発生し易くなる。

【0025】また

第1発明: $1.1 \{ (Cr\%) + 1.5(Si\%) + (Mo\%) \} - (Ni\%) - 0.5(Mn\%) - 30 \{ (C\%) + (N\%) \} \leq 6$ 、

第2発明: $1.1 \{ (Cr\%) + 1.5(Si\%) + (Mo\%) \} - (Ni\%) - 0.5 \{ (Mn\%) + (Cu\%) \} - 30 \{ (C\%) + (N\%) \} \leq 6$ の範囲に制限することにより、組織上の不均一をなくして割れの起点となる孔食状の腐食を抑制することができ、耐硫化物応力腐食割れの発生を防止することができる。関係式が上記の範囲を外れた場合には、割れの起点となる孔食状の腐食が発生し易くなり、耐硫化物応力腐食割れ性が低下する。

【0026】また、この発明では、熱間加工性の観点からS、Si、Al、Oを著しく低減して熱間加工性を向上させている。従って、この鋼を用いて油井管を製造する場合には、通常の工程に何ら手を加えることなく製造することができる。すなわち、シームレスパイプあるいは電縫鋼管に成形後、圧延のまま、または950～1050℃の温度に加熱して水冷または空冷により冷却した後、油井鋼管として必要な強度を得るべく550～650℃の温度範囲で焼戻すのが通常である。

【0027】

【実施例】表1に示す成分組成になる溶鋼を、十分に脱ガスした後、100キ口鋼塊とし、研究用モデルシームレス圧延機により外径：3.3 inch (83.82 mm)、肉厚：0.5 inch (12.7mm) のパイプを作製した。ついで各パイプから試験片素材を切出し、1000℃で1時間加熱後、空冷した。さらに焼き戻しを施し、降伏強度を125ksi (125～140ksi) のレベルに調整した。このように焼き戻した試験片素材から、厚さ：3mm、幅：30mm、長さ：40mmの腐食試験片、厚さ：2mm、幅：20mm、長さ：75mmのU曲げ応力腐食割れ試験片および平行部の直径が6.4mmφの定荷重引張応力腐食割れ試験片を機械加工によって作製した。U曲げ応力腐食割れ試験片は、曲げ治具により曲率半径が8mmとなるように板厚 (t=2mm) に対して曲げ応力を付与した状態で試験に供した。

【0028】各試験の実施条件は次のとおりである。

・腐食試験

NaCl：10%水溶液、CO₂：30気圧、温度：200℃、期間：2週間

・U曲げ応力腐食割れ性

NaCl：10%水溶液、CO₂：30気圧、温度：200℃、期間：2週間

・定荷重引張応力腐食割れ試験

5%NaCl水溶液、H₂S分圧：0.1気圧 (CO₂ バランス)、pH：3.8 (0.5%CH₃COOH + CH₃COONaの添加により調整)、負荷応力：1.0σ_y、温度：24℃、期間：1か月
10 評価方法は、腐食試験においてはそれらの重量減から計算した腐食速度および10倍ルーペ観察による孔食発生の有無、またU曲げ応力腐食割れ試験においては肉眼観察および断面の光学顕微鏡観察による割れ発生の有無 (耐U曲げSCC性)、さらに定荷重引張応力腐食割れ試験においては所定時間内の破断の有無 (耐SSC性) とした。

・高温引張り試験

丸棒引張り試験片を用いて150℃、200℃の条件で引張り試験を行い、常温におけるY.S.と高温引張り試験で求めたY.S.との比をとって評価した。得られた結果を整理して表2に示す。

【0029】

【表1】

No.	成分										組成 (mass%)				0.8Nb +V (mass%)	(2)式	(3)式	備考
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Nb	V	N	O	その他				
1	0.025	0.20	0.43	0.01	0.01	0.02	13.3	4.26	0.80	—	0.058	0.058	0.024	—	0.058	19.08	8.97	第1発明
2	0.023	0.22	0.44	0.02	0.01	0.02	13.5	3.85	1.01	0.140	—	0.040	0.047	W: 0.022	0.112	19.33	10.08	第2発明
3	0.022	0.20	0.43	0.02	0.01	0.02	13.4	2.25	0.85	—	0.029	0.042	0.037	Ti: 0.047 Cu: 0.22	0.029	18.16	11.63	"
4	0.016	0.22	0.49	0.02	0.01	0.02	12.8	4.31	2.15	0.038	—	0.059	0.034	Zr: 0.016	0.030	22.70	10.00	"
5	0.021	0.19	0.40	0.01	0.01	0.02	12.7	5.16	1.81	—	0.082	0.068	0.044	—	0.082	22.02	8.30	第1発明
6	0.019	0.28	0.44	0.02	0.02	0.01	13.8	3.42	0.83	0.051	0.038	0.039	0.033	B: 0.0035	0.079	18.89	11.02	第2発明
7	0.027	0.28	0.42	0.02	0.01	0.02	13.0	4.55	1.00	0.024	0.042	0.042	0.041	Ca: 0.002	0.061	20.93	9.89	"
8	0.022	0.22	0.48	0.02	0.01	0.02	13.2	3.56	0.84	—	0.053	0.067	0.026	Ti: 0.022	0.053	18.63	9.34	"
9	0.021	0.25	0.49	0.02	0.01	0.02	12.7	3.75	1.44	—	0.025	0.021	0.028	Zr: 0.012	0.029	19.41	10.71	"
10	0.021	0.23	0.45	0.02	0.01	0.02	11.7	5.59	3.63	—	0.058	0.042	0.006	—	0.058	28.88	9.54	第1発明
11	0.022	0.23	0.47	0.01	0.02	0.02	13.7	3.05	0.96	0.058	0.067	0.047	0.076	—	0.103	18.94	11.15	比較例
12	0.017	0.26	0.42	0.02	0.01	0.02	9.2	3.51	0.06	—	0.006	0.030	0.012	—	0.006	12.00	4.59	"
13	0.023	0.22	0.41	0.02	0.01	0.02	12.9	3.28	0.37	0.045	0.035	0.022	0.011	Ti: 0.025	0.071	15.96	10.13	"
14	0.026	0.25	0.46	0.01	0.01	0.02	13.2	0.81	0.91	—	0.030	0.052	0.013	—	0.030	17.22	12.56	"
15	0.022	0.28	0.43	0.02	0.01	0.02	13.2	4.62	1.43	—	0.044	0.045	0.035	—	0.044	20.70	9.71	"
16	0.025	0.22	0.41	0.02	0.01	0.01	12.9	3.42	1.22	—	0.010	0.050	0.013	Ti: 0.014	0.010	19.18	9.99	"
17	0.024	0.24	0.46	0.02	0.02	0.02	12.9	0.96	0.11	—	0.007	0.019	0.012	—	0.007	13.92	12.23	"

* $(Cr\%) - 3.2(Mo\%) + 16(N\%) + 0.5(Ni\%) - 5(C\%)$

** $1.1 \{ (Cr\%) + 1.5(Si\%) + (Mo\%) \} - (Ni\%) - 0.5 \{ (Mn\%) + (Cu\%) \} - 30 \{ (C\%) + (N\%) \}$

No.	耐孔食性	耐食速度 (mm/yr)	耐U曲げ SCC性	耐SSC性	高温引張り特性			
					T.S. 高温 / T.S. 常温		T.S. 高温 / T.S. 常温	
					150℃	200℃	150℃	200℃
1	○	0.085	○	○	0.87	0.85	0.90	0.89
2	○	0.077	○	○	0.89	0.87	0.92	0.91
3	○	0.075	○	○	0.86	0.85	0.90	0.89
4	○	0.039	○	○	0.83	0.82	0.87	0.86
5	○	0.041	○	○	0.87	0.85	0.90	0.89
6	○	0.082	○	○	0.84	0.83	0.88	0.86
7	○	0.055	○	○	0.87	0.85	0.91	0.90
8	○	0.091	○	○	0.87	0.85	0.90	0.89
9	○	0.080	○	○	0.86	0.83	0.90	0.89
10	○	0.033	○	○	0.87	0.85	0.91	0.90
11	×	0.088	×	×	0.89	0.87	0.92	0.91
12	×	0.563	×	×	0.79	0.76	0.84	0.82
13	×	0.102	×	×	0.87	0.85	0.90	0.89
14	×	0.195	×	×	0.86	0.83	0.90	0.89
15	×	0.072	×	×	0.81	0.79	0.85	0.83
16	○	0.104	○	○	0.82	0.80	0.86	0.85
17	×	0.402	×	×	0.81	0.79	0.85	0.84

【0031】同表から明らかなように、発明鋼はいずれも、耐CO₂ 腐食性、耐CO₂ 応力腐食割れ性および耐硫化物応力腐食割れ性に優れている。また 150℃、200℃の高温においても、Y.S.の低下程度が少なく、高強度であることが確かめられた。従って、本発明鋼はH₂Sを含む油井環境での油井鋼管として十分使用可能であることが判る。

【0032】

*

【発明の効果】かくして、この発明によれば、CO₂、Cl⁻、H₂S等を含む厳しい腐食環境下においても十分な耐食性および耐応力腐食割れ性を示し、しかも高温下においても高強度を確保し得るマルテンサイト系ステンレス鋼を得ることができる。従って、この発明によれば、苛酷な環境で使用し得る油井管を安価に供給することができ、産業の発達に寄与するところ極めて大である。

フロントページの続き

(72)発明者 豊岡 高明

愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製鉄株式会社知多製造所内

(72)発明者 北幅 由一

愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製鉄株式会社知多製造所内